

Use of sunscreen combinations comprising, as essential constituent, 2,2'-p-phenylenebis (3,1-benzoxazin-4-one) as photostable UV filters in cosmetic and pharmaceutical preparations

Patent number: DE10063946

Publication date: 2002-07-04

Inventor: HEIDENFELDER THOMAS (DE); TIEFENSEE KRISTIN (DE); WUENSCH THOMAS (DE)

Applicant: BASF AG (DE)

Classification:

- **international:** A61K7/40

- **european:** A61K8/35; A61K8/37; A61K8/40; A61K8/44; A61K8/49; A61K8/49F; A61K8/49F4; A61K8/892; A61Q1/04; A61Q5/00; A61Q17/04; A61Q19/00

Application number: DE20001063946 20001220

Priority number(s): DE20001063946 20001220

Also published as:

 EP1219287 (A2)

 US6458342 (B1)

 JP2002212043 (A)

 EP1219287 (A3)

 CA2365563 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE10063946

Abstract of corresponding document: **US6458342**

Sunscreen combinations which comprise A) effective amounts of a compound of formula I and B) effective amounts of one or more compounds selected from a group consisting of: zinc oxide, titanium oxide and the compounds of formulae II to XVI which are specified in the description, are suitable as photostable UV filters in cosmetic and pharmaceutical compositions for protecting human skin or human hair against solar rays. The combinations are optionally used together with other conventional UV absorbing ingredients which are known per se for cosmetic and pharmaceutical compositions.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von Lichtschutzmittelkombinationen, die als im UV-A-Bereich absorbierenden Bestandteil 2,2'-p-Phenylen-bis(3,1-benzoxazin-4-on) enthalten und mindestens ein weiteres Lichtschutzmittel, das im UV-A-, im UV-B-Bereich oder in beiden Bereichen absorbiert, ausgewählt aus einer im einzelnen im folgenden definierten Gruppe als photostabile UV-Filter-Kombination in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder menschlichen Haare gegen UV-Strahlung, speziell im Bereich von 320 bis 400 nm.

[0002] Die in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzten Lichtschutzmittel haben die Aufgabe, schädigende Einflüsse des Sonnenlichts auf die menschliche Haut zu verhindern oder zumindest in ihren Auswirkungen zu reduzieren. Daneben dienen diese Lichtschutzmittel aber auch dem Schutz weiterer Inhaltsstoffe vor Zerstörung oder Abbau durch UV-Strahlung. In haarkosmetischen Formulierungen soll eine Schädigung der Keratinfaser durch UV-Strahlen vermieden werden.

[0003] Das an die Erdoberfläche gelangende Sonnenlicht hat einen Anteil an UV-B- (280 bis 320 nm) und an UV-A-Strahlung (> 320 nm), welche sich direkt an den Bereich des sichtbaren Lichtes anschließen. Der Einfluß auf die menschliche Haut macht sich besonders bei der UV-B-Strahlung durch Sonnenbrand bemerkbar. Dementsprechend bietet die Industrie eine größere Zahl von Substanzen an, welche die UV-B-Strahlung absorbieren und damit den Sonnenbrand verhindern.

[0004] Nun haben dermatologische Untersuchungen gezeigt, daß auch die UV-A-Strahlung durchaus Hautschädigungen und Allergien hervorrufen kann, indem beispielsweise das Keratin oder Elastin geschädigt wird. Hierdurch werden Elastizität und Wasserspeichervermögen der Haut reduziert, d. h. die Haut wird weniger geschmeidig und neigt zur Faltenbildung. Die auffallend hohe Hautkrebshäufigkeit in Gegenden starker Sonneneinstrahlung zeigt, daß offenbar auch Schädigungen der Erbinformationen in den Zellen durch Sonnenlicht, speziell durch UV-A-Strahlung, hervorgerufen werden. All diese Erkenntnisse lassen daher die Entwicklung effizienter Filtersubstanzen für den UV-A-Bereich notwendig erscheinen.

[0005] Es besteht ein wachsender Bedarf an Lichtschutzmitteln für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die vor allem als UV-A-Filter dienen können und deren Absorptionsmaxima deshalb im Bereich von ca. 320 bis 380 nm liegen sollten. Um mit einer möglichst geringen Einsatzmenge die gewünschte Wirkung zu erzielen, sollten derartige Lichtschutzmittel zusätzlich eine hohe spezifische Extinktion aufweisen. Außerdem müssen Lichtschutzmittel für kosmetische Präparate noch eine Vielzahl weiterer Anforderungen erfüllen, beispielsweise gute Löslichkeit in kosmetischen Ölen, hohe Stabilität der mit ihnen hergestellten Emulsionen, toxikologische Unbedenklichkeit sowie geringen Eigengeruch und geringe Eigenfärbung.

[0006] Eine weitere Anforderung, die Lichtschutzmittel erfüllen müssen, ist eine ausreichende Photostabilität. Dies ist aber mit den bisher verfügbaren UV-A absorbierenden Lichtschutzmitteln nicht oder nur unzureichend gewährleistet.

[0007] In der französischen Patentschrift Nr. 2 440 933 wird das 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-methoxydibenzoylmethan als UV-A-Filter beschrieben. Es wird vorgeschlagen, diesen speziellen UV-A-Filter, der von der Firma GIVAUDAN unter der Bezeichnung "PARSOL 1789" verkauft wird, mit verschiedenen UV-B-Filttern zu kombinieren, um die gesamten UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von 280 bis 380 nm zu absorbieren.

[0008] Dieser UV-A-Filter ist jedoch, wenn er allein oder in Kombination mit UV-B-Filttern verwendet wird, photochemisch nicht beständig genug, um einen anhaltenden Schutz der Haut während eines längeren Sonnenbades zu gewährleisten, was wiederholte Anwendungen in regelmäßigen und kurzen Abständen erfordert, wenn man einen wirksamen Schutz der Haut gegen die gesamten UV-Strahlen erzielen möchte.

[0009] Deshalb sollen gemäß EP-A-0 514 491 die nicht ausreichend photostabilen UV-A-Filter durch den Zusatz von 2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäureestern stabilisiert werden, die selbst im UV-B-Bereich als Filter dienen.

[0010] Weiterhin wurde gemäß EP-A-0 251 398 und EP-A-0 416 837 schon vorgeschlagen, UV-A- und UV-B-Strahlung absorbierende Chromophore durch ein Bindeglied in einem Molekül zu vereinen. Dies hat den Nachteil, daß einerseits keine freie Kombination von UV-A- und UV-B-Filttern in der kosmetischen Zubereitung mehr möglich ist und daß Schwierigkeiten bei der chemischen Verknüpfung der Chromophore nur bestimmte Kombinationen zulassen.

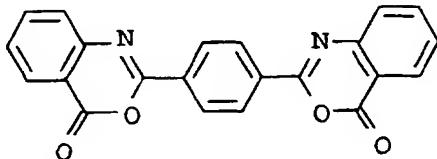
[0011] Es bestand daher die Aufgabe, Lichtschutzmittel für kosmetische und pharmazeutische Zwecke vorzuschlagen, die im UV-A-Bereich mit hoher Extinktion absorbieren, die photostabil sind, eine geringe Eigenfarbe d. h. eine scharfe Bandenstruktur aufweisen und je nach Substituent in Öl oder Wasser löslich sind.

[0012] Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe vorteilhaft durch bestimmte Lichtschutzmittelkombinationen gelöst werden kann.

[0013] Demgemäß wurde diese Aufgabe erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung von Lichtschutzmittelkombinationen, enthaltend eine

A) im wesentlichen im UV-A-Bereich absorbierende Verbindung und
 B) weitere im UV-A-Bereich, im UV-B-Bereich und in beiden Bereichen absorbierende Verbindungen,
 wobei der im UV-A-Bereich absorbierende Bestandteil aus

A) wirksamen Mengen der Verbindung der Formel



I.

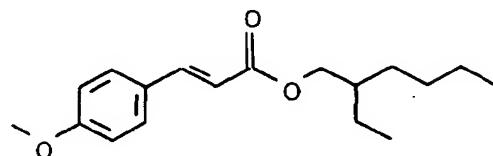
besteht

und der Bestandteil

B) wirksame Mengen einer oder mehrerer Verbindungen enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

Ba) der Verbindung der Formel II

5

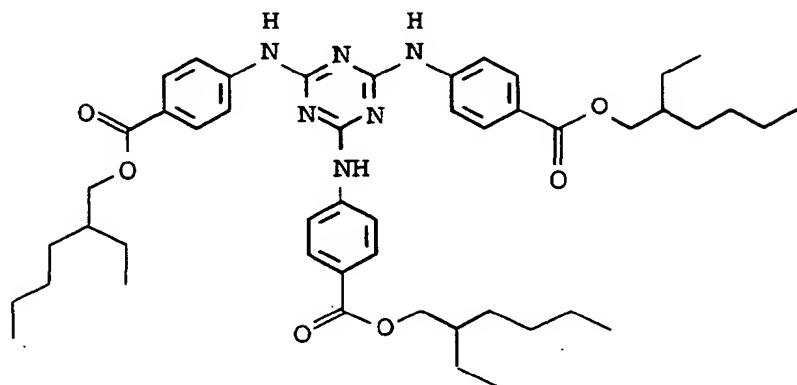


II,

10

Bb) der Verbindung der Formel III

15



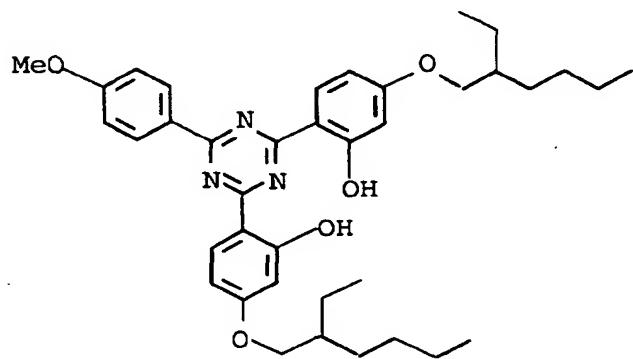
III,

20

25

Bc) der Verbindung der Formel IV

30



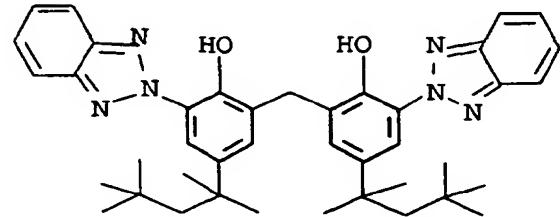
IV,

35

40

Bd) der Verbindung der Formel V

45



V,

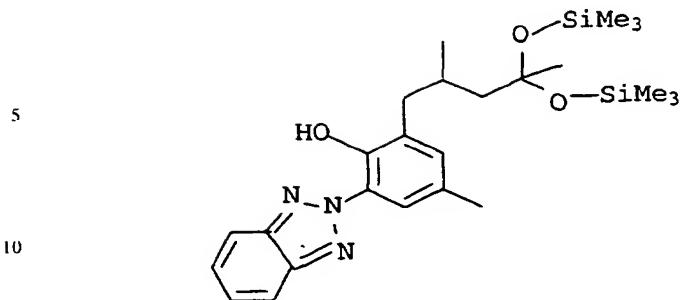
50

55

Be) der Verbindung der Formel VI

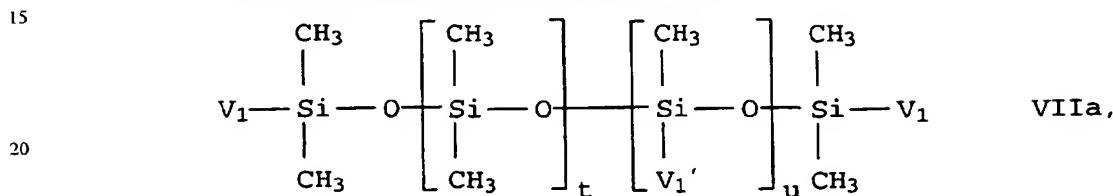
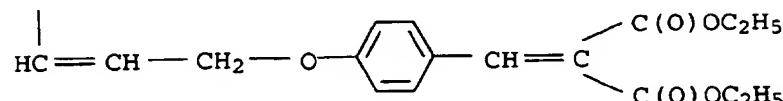
60

65

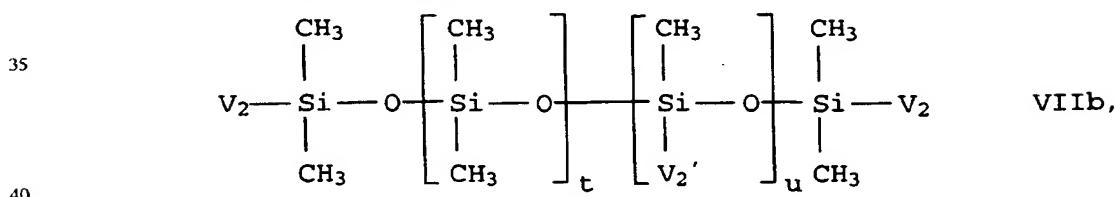


VI,

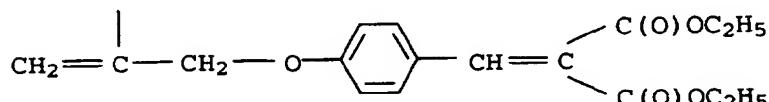
Bf) einem Organosiloxanbenzalmalonat der Formel VIIa

in der
V1' die Gruppe

V1 eine Methylgruppe oder V1' bedeutet oder der Formel VIIb



in der V2' die Gruppe der Struktur



V2 eine Methylgruppe oder V2' bedeutet

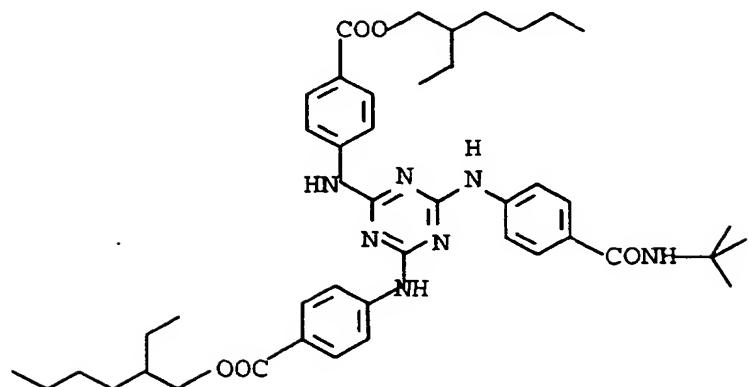
50

oder Mischungen aus Verbindungen der Formeln VIIa und VIIb,
wobei t für einen Wert bis 100 und u für einen Wert bis 20 steht mit der Maßgabe, daß u = 0 ist, wenn V1 = V1' und/oder V2 = V2' ist und u einen Wert von 1 bis 20 bedeutet, wenn V1 = CH3 und/oder V2 = CH3 ist,
Bg) der Verbindung der Formel VIII

55

60

65



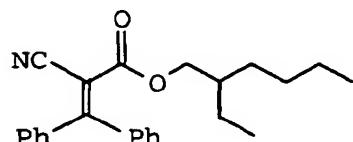
VIII,

5

10

15

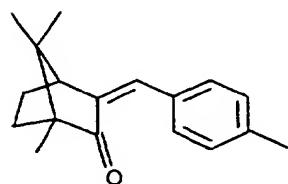
Bh) der Verbindung der Formel IX



IX,

20

Bi) der Verbindung der Formel X

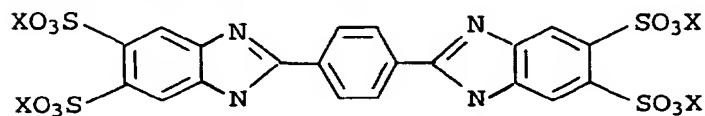


X,

25

30

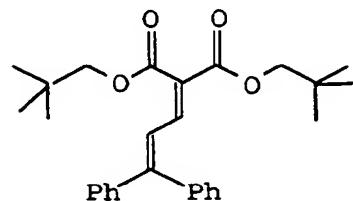
Bj) der Verbindung der Formel XI



XI,

35

40

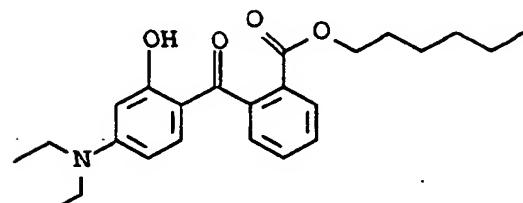
in der X Wasserstoff, Natrium, Kalium, Ammonium oder Triethanolammonium bedeutet,
Bk) der Verbindung der Formel XII

XII,

45

50

Bl) der Verbindung der Formel XIII

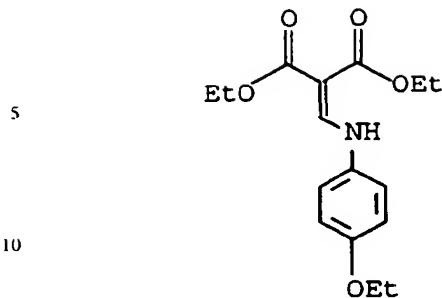


XIII,

55

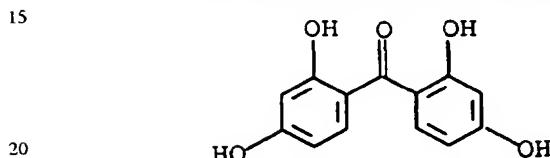
60

Bm) der Verbindung der Formel XIV



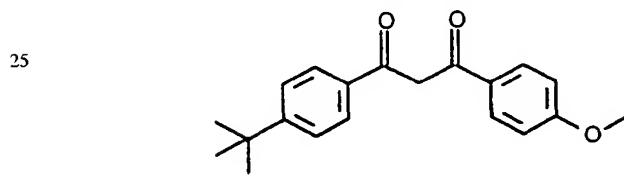
XIV,

Bn) der Verbindung der Formel XV



XV,

Bo) der Verbindung der Formel XVI



XVI und

Bp) Zinkoxid (XVII) und/oder Titandioxid (XVIII)

als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut der menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, gegebenenfalls zusammen mit weiteren an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

[0014] Die Lichtschutzmittelkombination aus den Verbindungen (A) und (B) kann allein oder in Verbindung mit weiteren im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen angewandt werden, doch sollen mindestens wirksame Mengen der Verbindungen (A) bzw. (B) in den Lichtschutzpräparaten enthalten sein. Unter wirksamen Mengen der Verbindungen (A) und der Verbindungen (B) werden im allgemeinen jeweils mindestens 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die kosmetische Zubereitung, verstanden.

[0015] In den erfindungsgemäßen Lichtschutzmittelkombinationen überwiegt in der Regel die Menge der im UV-B-Bereich absorbierenden Verbindungen. Demgemäß beträgt der Gehalt der im UV-A-Bereich absorbierenden Verbindung (A) im allgemeinen 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf Lichtschutzmittelkombination aus (A) und (B).

[0016] Die Lichtschutzmittelkombinationen zeichnen sich durch ihre hohe Photostabilität, die mit den Lichtschutzmittelkombinationen hergestellten Zubereitungen durch ihr angenehmes Hautgefühl aus.

[0017] Die Verbindung der Formel I hat die CAS Nr. 018600-59-4 und ist unter dem Namen Cyasorb® 3638 (Cyasorb) als Stabilisator für Kunststoffe bekannt. Ferner ist sie in US 5,234,681 als Bestandteil kosmetischer Zubereitungen beschrieben. Darüber hinaus ist in Spalte 5 der genannten Patentschrift Zeilen 54 bis 58 erwähnt, daß es möglich ist, die Verbindungsgruppe, zu der die Verbindung der Formel I gehört, zusammen mit bekannten Ultraviolet-Absorbern zu verwenden. Es konnte jedoch aus diesen Angaben nicht geschlossen werden, daß mit bestimmten, ausgewählten UV-Adsorbern besonders vorteilhafte Kombinationen erhalten werden können.

[0018] Die Verbindungen (B) sind sämtlich bekannt und werden im folgenden näher charakterisiert:

55 Ba) Die Verbindung der Formel II hat die CAS Nr. 5466-77-3 und wird unter dem Markennamen Uvinul® MC80 (BASF) vertrieben

Bb) Die Verbindung der Formel III hat die CAS Nr. 88122-99-0 und wird unter dem Markennamen Unvinul® T150 (BASF) vertrieben.

Bc) Die Verbindung der Formel IV hat die CAS Nr. 187393-00-6.

Bd) Die Verbindung der Formel V hat die CAS Nr. 103597-45-1 und wird unter dem Markennamen Tinosorb® M (CIBA) vertrieben.

60 Be) Die Verbindung der Formel VI hat die CAS Nr. 155633-54-8 und ist unter dem Markennamen Mexoryl® XL (CHIMEX) bekannt.

Bf) Die Verbindungen bzw. Gemische von Verbindungen der Formel VII sind aus EP-A 0920859 bekannt. Von den Verbindungen der Formeln VIIa und/oder VIIb kommen vor allem die mit den CAS Nummern 208391-15-5, 208391-15-5D, 177955-90-7, 177955-90-7D und 177995-90-7DP in Betracht.

65 Bg) Die Verbindung der Formel VIII hat die CAS Nr. 154702-15-5 und wird unter dem Markennamen Uvasorb® HEB (BV Sigma) vertrieben.

Bh) Die Verbindung der Formel IX hat die CAS Nr. 6197-30-4 und wird unter dem Markennamen Uvinul® N539 (BASF) vertrieben.

Bi) Die Verbindung der Formel X hat die CAS Nr. 36861-47-9 und wird unter dem Markennamen Uvinul MBC® 95 (BASF) vertrieben.

Bj) Die Verbindung der Formel XI hat die CAS Nr. 180898-37-7 (Haarmann & Reimer).

Bk) Die Verbindung der Formel XII ist aus EPA 916 335 bekannt.

Bl) Die Verbindung der Formel XIII ist aus DE-A 199 17 906 bekannt.

Bm) Die Verbindung der Formel XIV ist aus EP-A 895776 bekannt.

Bn) Die Verbindung der Formel XV hat die CAS Nr. 131-55-5 und wird unter dem Markennamen Uvinul® D50 (BASF) vertrieben.

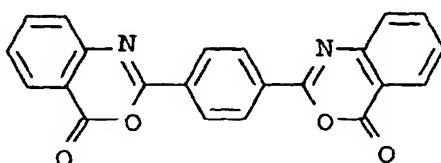
Bo) Die Verbindung der Formel XVI hat die CAS Nr. 70356-09-1.

Bp) Als ZnO und TiO₂ kommen die handelsüblich für kosmetische Zubereitungen verwendeten Pigmente in Betracht.

[0019] In den erfundungsgemäß zu verwendenden Lichtschutzmittelkombinationen können nicht nur einzelne der Verbindungen (Ba) bis (Bp), sondern auch Mischungen aus mehreren dieser Verbindungen enthalten sein.

[0020] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitung einer Lichtschutzmittelkombination aufweisen, enthaltend eine

A) im wesentlichen im UV-A-Bereich absorbierende Verbindung und
B) weitere im UV-A-Bereich, im UV-B-Bereich und über beide Bereiche absorbierende Verbindungen,
wobei der im UV-A-Bereich absorbierende Bestandteil aus
 A) wirksamen Mengen der Verbindung der Formel

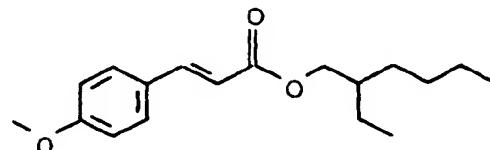


I.

besteht

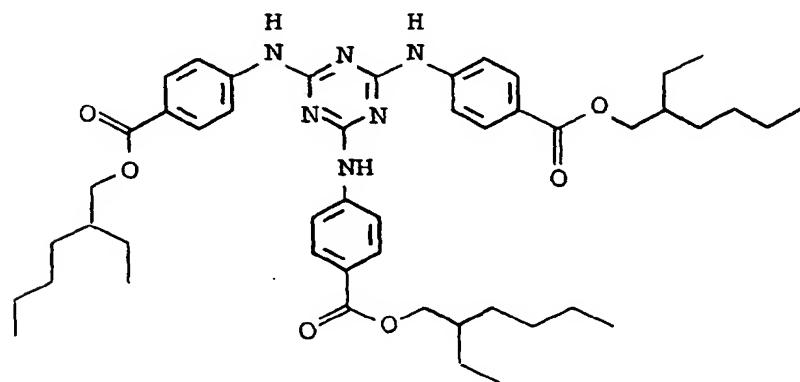
und der Bestandteil

B) wirksame Mengen einer oder mehrerer Verbindungen enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 35
Ba) der Verbindung der Formel II



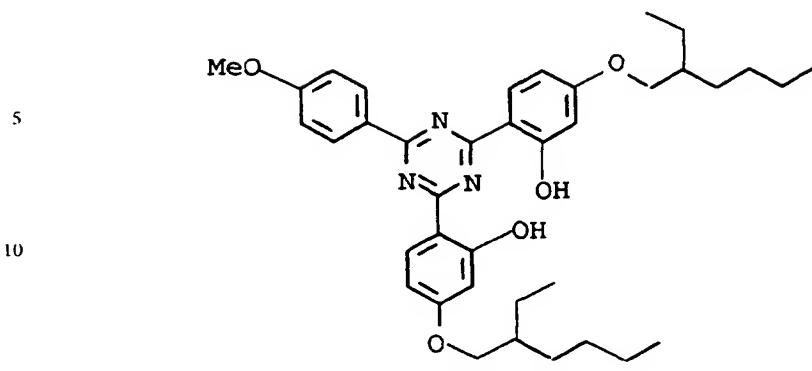
II.

Bb) der Verbindung der Formel III



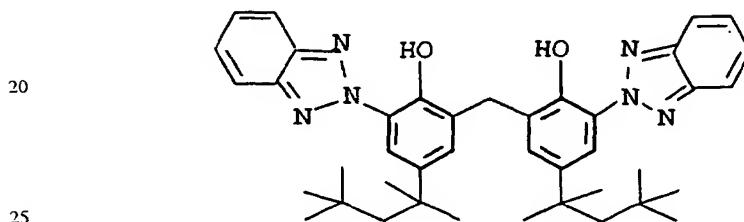
III.

Bc) der Verbindung der Formel IV



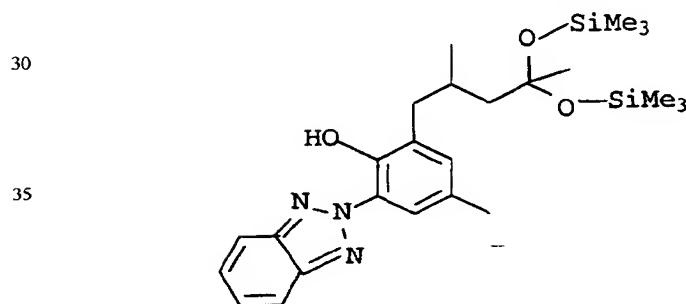
IV,

Bd) der Verbindung der Formel V



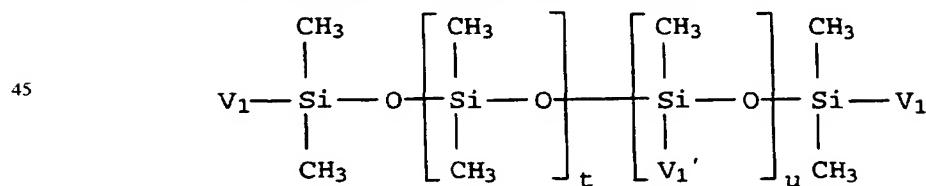
V,

Bc) der Verbindung der Formel VI

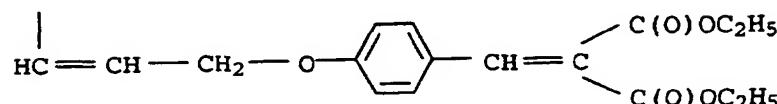


VI,

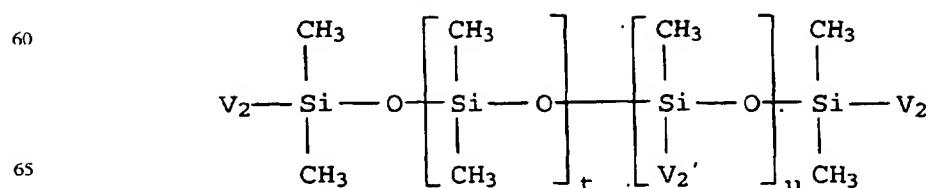
Bf) einem Organosiloxanbenzalmalonat der Formel VIIa



VIIa

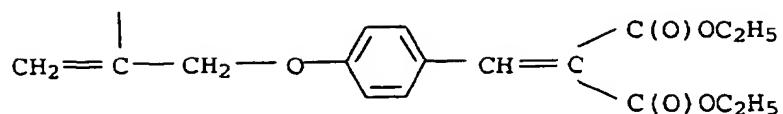
in der
V1' die Gruppe

V1 eine Methylgruppe oder V1' bedeutet oder der Formel VIIb



VIIb,

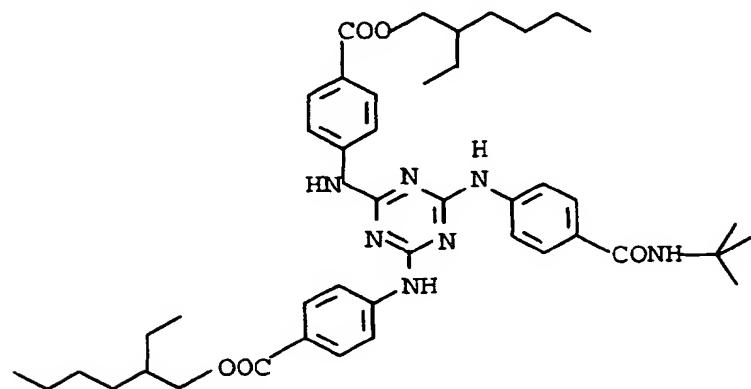
in der V2' die Gruppe der Struktur



5

V_2 eine Methylgruppe oder V_2' bedeutet
oder Mischungen aus Verbindungen der Formeln VIIa und VIIb,
wobei t für einen Wert bis 100 und u für einen Wert bis 20 steht mit der Maßgabe, daß $u = 0$ ist, wenn $V_1 = V_1'$ und/oder $V_2 = V_2'$ ist und u einen Wert von 1 bis 20 bedeutet, wenn $V_1 = CH_3$ und/oder $V_2 = CH_3$ ist,
Bb) der Verbindung der Formel VIII

10

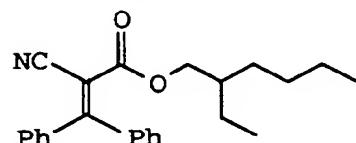


15

VIII,

20

Bb) der Verbindung der Formel IX

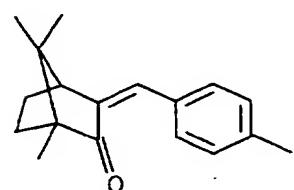


30

IX,

35

Bi) der Verbindung der Formel X

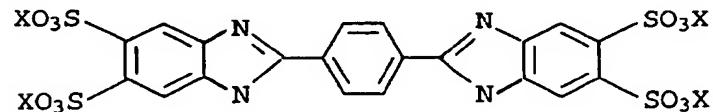


40

X,

45

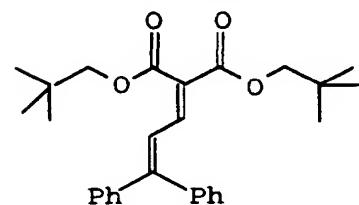
Bj) der Verbindung der Formel XI



50

XI,

in der X Wasserstoff, Natrium, Kalium, Ammonium oder Triethanolammonium bedeutet,
Bk) der Verbindung der Formel XII



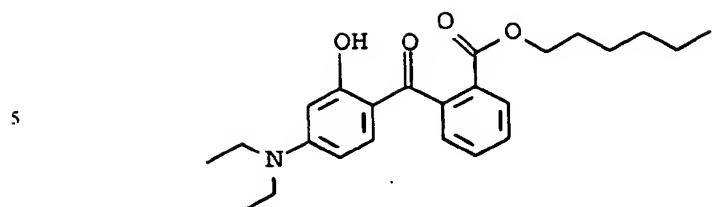
55

XII,

60

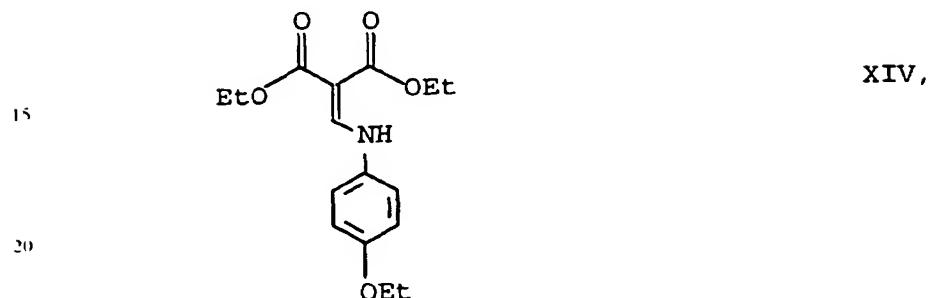
Bl) der Verbindung der Formel XIII

65



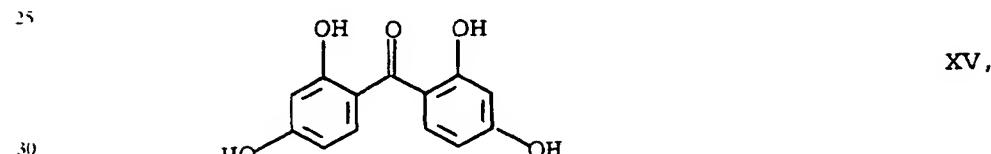
XIII,

10 Bm) der Verbindung der Formel XIV



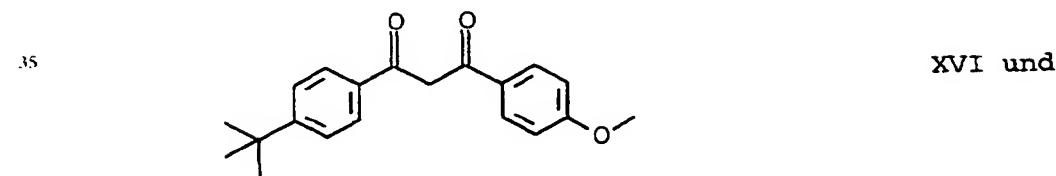
XIV,

20 Bn) der Verbindung der Formel XV



XV,

30 Bo) der Verbindung der Formel XVI



XVI und

40 Bp) Zinkoxid (XVII) und/oder Titandioxid (XVIII)

als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut der menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, gegebenenfalls zusammen mit weiteren an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen, gegebenenfalls zusammen mit weiteren an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-A- und UV-B-Bereich absorbierenden Verbindungen als Lichtschutzmittel, wobei die UV-A absorbierenden Verbindungen in der Regel in geringerer Menge als die UV-B-absorbierenden Verbindungen eingesetzt werden.

[0021] Die Lichtschutzmittel enthaltenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen sind in der Regel auf der Basis eines Trägers, der mindestens eine Ölphase enthält. Es sind aber auch Zubereitungen allein auf wässriger Basis bei Verwendung von Verbindungen mit hydrophilen Substituenten möglich. Demgemäß kommen Öle, Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, Cremes und Pasten, Lippenschutzstiftmassen oder fettfreie Gele in Betracht.

[0022] Als Emulsionen kommen u. a. auch O/W-Makroemulsionen, O/W-Mikroemulsionen oder O/W/O-Emulsionen mit der in dispergierter Form vorliegenden Verbindung der Formel I in Betracht, wobei die Emulsionen durch Phaseninversionstechnologie, gemäß DE-A-197 26 121 erhältlich sind. Dabei wählt man die Partikelgröße der Verbindung der Formel I so, daß sie 3 µm oder weniger, vorzugsweise 1 µm oder weniger der mittleren Teilchengröße beträgt.

[0023] Übliche kosmetische Hilfsstoffe, die als Zusätze in Betracht kommen können, sind z. B. Co-Emulgatoren, Fette und Wachse, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungsmittel, Pigmente, Elektrolyte (z. B. Magnesiumsulfat) und pH-Regulatoren. Als Co-Emulgatoren kommen vorzugsweise bekannte W/O- und daneben auch O/W-Emulgatoren wie etwa Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride in Betracht. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride; als Wachse sind u. a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachs gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen zu nennen. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polycrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Hydrocolloide wie Chitosan, mikrokristallines Chitosan oder quaterniertes

Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymiere der Acrylsäurerreihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuren und Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentration von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

[0024] Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien ist im allgemeinen bevorzugt. So können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

[0025] Vorteilhafterweise werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B. β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thiorodoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl-, und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximine, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Biloburin, Biliverdin, EDTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und deren Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherol und Derivate (z. B. Vitamin-E-Acetat, Tocotrienol), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-Palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzocharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO₄), Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid).

[0026] Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

[0027] Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist es vorteilhaft, deren jeweilige Konzentration aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

[0028] Sofern Vitamin A und/oder dessen Derivate bzw. Carotinoide das oder die Antioxidantien darstellen, ist es vorteilhaft, deren jeweilige Konzentration aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

[0029] Übliche Ölkomponenten in der Kosmetik sind beispielsweise Paraffinöl, Glycerylstearat, Isopropylmyristat, Diisopropyladipat, 2-Ethylhexansäurecetylstearylester, hydriertes Polyisobuten, Vaseline, Caprylsäure/Caprinsäure-Triglyceride, mikrokristallines Wachs, Lanolin und Stearinsäure.

[0030] Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 80, vorzugsweise 6 bis 40 Gew.-% und der nicht wässrige Anteil ("Aktivsubstanz") 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – betragen. Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise, d. h. beispielsweise durch Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen. Hierbei handelt es sich um ein rein mechanisches Verfahren, eine chemische Reaktion findet nicht statt.

[0031] Solche Sonnenschutzpräparate können demgemäß in flüssiger, pastöser oder fester Form vorliegen, beispielsweise als Wasser-in-Öl-Cremes, Öl-in-Wasser-Cremes und -Lotionen, Aerosol-Schaumcremes, Gele, Öle, Fettstifte, Puder, Sprays oder alkoholischwässrige Lotionen.

[0032] Schließlich können weitere an sich bekannte im UV-Bereich absorbierenden Substanzen mitverwendet werden, sofern sie im Gesamtsystem der erfundungsgemäß zu verwendenden Kombination aus UV-Filtern stabil sind.

[0033] Als UV-Filtersubstanzen, die zusätzlich mit den erfundungsgemäß zu verwendenden Lichtschutzmittelkombinationen angewandt werden können, kommen beliebige UV-A- und UV-B-Filtersubstanzen in Betracht. Beispielsweise sind zu nennen:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (=Säure)
5	1 4-Aminobenzoësäure	150-13-0
10	2 3-(4'Trimethylammonium)-benzylidenbornan-2-on-methylsulfat	52793-97-2
15	3 3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-salicylat (Homosalatum)	118-56-9
20	4 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Oxybenzonum)	131-57-7
25	5 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Kalium-, Natrium- u. Triethanolaminsalze	27503-81-7
30	6 3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und ihre Salze	90457-82-2
35	7 4-Bis(polyethoxy)amino-benzoësäurepolyethoxy-ethylester	113010-52-9
40	8 4-Dimethylamino-benzoësäure-2-ethylhexylester	21245-02-3
45	9 Salicylsäure-2-ethylhexylester	118-60-5
50	10 4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester	5466-77-3
55	11 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfon- (Sulisobenzonum) und das Natriumsalz	4065-45-6
60	12 3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und Salze	58030-58-6
65	13 3-Benzylidenbornan-2-on	16087-24-8
70	14 1-(4'-Isopropylphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion	63260-25-9
75	15 4-Isopropylbenzylsalicylat	94134-93-7
80	16 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und ihr Ethylester	104-98-3
85	17 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester	5232-99-5
90	18 Menthyl-o-aminobenzoate oder: 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-2-aminobenzoate	134-09-8
95	19 Glyceryl p-aminobenzoat oder: 4-Aminobenzoësäure-1-glyceryl-ester	136-44-7
100	20 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon (Dioxybenzone)	131-53-3
105	21 2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon (Mexonon)	1641-17-4
110	22 Triethanolamin Salicylat	2174-16-5
115	23 Dimethoxyphenylglyoxalsäure oder: 3,4-dimethoxy-phenyl-glyoxal-saures Natrium	4732-70-1
120	24 3-(4'Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und seine Salze	56039-58-8

60 [0034] Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können vorteilhaftweise außerdem weitere anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide des Eisens (z. B. Fe_2O_3), Zirkoniums (ZrO_2), Siliciums (SiO_2), Mangans (z. B. MnO), Aluminiums (Al_2O_3), Cers (z. B. Ce_2O_3), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden enthalten.

65 [0035] Es ist besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenngleich nicht zwingend, wenn die anorganischen Pigmente in hydrophober Form vorliegen, d. h. daß sie oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannter Weise, wie in DE-A-33 14 742 beschrieben, mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen sind.

DE 100 63 946 A 1

[0036] Zum Schutz menschlicher Haare vor UV-Strahlen können die erfindungsgemäß zu verwendenden Lichtschutzmittelkombinationen in Shampoos, Lotionen, Gelen, Haarsprays, Aerosol-Schaumcremes oder Emulsionen in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eingearbeitet werden. Die jeweiligen Formulierungen können dabei u. a. zum Waschen, Färben sowie zum Frisieren der Haare verwendet werden.

[0037] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Lichtschutzmittelkombinationen sind gut in kosmetischen Ölen löslich und lassen sich leicht in kosmetische Formulierungen einarbeiten. Die mit den neuen Verbindungen Lichtschutzmittelkombinationen hergestellten Emulsionen zeichnen sich besonders durch ihre hohe Stabilität, die Lichtschutzmittelkombinationen selber durch ihre hohe Photostabilität aus, und die mit den Lichtschutzmittelkombinationen hergestellten Zubereitungen durch ihr angenehmes Hautgefühl aus.

[0038] Die UV-Filterwirkung der erfindungsgemäß zu verwendenden Lichtschutzmittelkombinationen kann auch zur Stabilisierung von Wirk- und Hilfsstoffen in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen ausgenutzt werden.

[0039] In den folgenden Beispielen wird die Verwendung der neuen Lichtschutzmittelkombinationen näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

Standardisierte Methode zur Bestimmung der Photostabilität (Suntest)

[0040] Eine 5 Gew.-%ige alkoholische Lösung des zu prüfenden Lichtschutzmittels wird mittels einer Eppendorfpipte (20 µl) auf die Aufräzung eines Glasplättchens aufgetragen. Durch die Anwesenheit des Alkohols verteilt sich die Lösung gleichmäßig auf der aufgerauten Glasoberfläche. Die aufgetragene Menge entspricht der Menge an Lichtschutzmittel, die in Sonnencremes zur Erreichung eines mittleren Lichtschutzfaktors benötigt wird. Bei der Prüfung werden jeweils 4 Glasplättchen bestrahlt. Die Abdampfzeit und die Bestrahlung betragen je 30 Minuten. Die Glasplättchen werden während des Bestrahlens durch eine Wasserkühlung, die sich am Boden des Suntestgeräte befindet, leicht gekühlt. Die Temperatur innerhalb des Suntest Gerätes beträgt während der Bestrahlung 40°C. Nachdem die Proben bestrahlt worden sind, werden sie mit Ethanol in einen dunklen 50 ml Meßkolben gewaschen und mit dem Photometer vermessen. Die Blindproben werden ebenso auf Glasplättchen aufgetragen und 30 Minuten bei Raumtemperatur abgedampft. Wie die anderen Proben werden sie mit Ethanol abgewaschen und auf 100 ml verdünnt und vermessen.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Emulsionen für kosmetische Zwecke

[0041] Alle öllöslichen Bestandteile werden in einem Rührkessel auf 85°C erwärmt. Wenn alle Bestandteile geschmolzen sind, bzw. als Flüssigphase vorliegen, wird die Wasserphase unter Homogenisieren eingearbeitet. Unter Rühren wird die Emulsion auf ca. 40°C abgekühlt, parfümiert, homogenisiert und dann unter ständigem Rühren auf 25°C abgekühlt.

Zubereitungen

Beispiel 2

Zusammensetzung für die Lippenpflege

Massengehalt (Gew.-%)

ad 100 Eucerinum anhydricum

45

10,00 Glycerin

Filterkombination bestehend aus

5,00 (I)

8,00 (II)

10,00 TiO₂ (XVIII)

50

5,00 ZnO₂ (XVII)

4,00 Castoröl

4,00 Pentaerythrithil Stearat/caprat/Caprylat Adipat

3,00 Glyceryl Stearat SE

2,00 Bienenwachs

55

2,00 Microkristallines Wachs

2,00 Quaternium-18 Bentonit

1,50 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

Beispiel 3

Zusammenensetzung für die Lippenpflege

Massengehalt (Gew.-%)

ad 100 Eucerinum anhydricum

65

10,00 Glycerin

Filterkombination bestehend aus

1.00 (I)
8.00 (II)
4.00 (V)
10.00 TiO₂ (XVIII)
5 5.00 ZnO₂ (XVII)
4.00 Castoröl
4.00 Pentaerythrithil Stearat/caprat/Caprylat Adipat
3.00 Glyceryl Stearat SE
2.00 Bienenwachs
10 2.00 Microkristallines Wachs
2.00 Quaternium-18 Bentonit
1,50 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

Beispiel 4

15

Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten

Massengehalt (Gew.-%)

20 ad 100 Wasser
6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
Filterkombination bestehend aus
2,00 (I)
3,00 (V)
25 10,00 (II)
3,00 (X)
6,00 TiO₂ (XVIII)
5,00 Mineral Öl
5,00 Isoamyl p-Methoxycinnamat
30 5,00 Propylen Glycol
3,00 Jojoba Öl
2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,00 Dimethicon
0,50 PEG-40-Hydrogenated Castor Öl
35 0,50 Tocopheryl Acetat
0,50 Phenoxyethanol
0,20 EDTA

Beispiel 5

40

Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten

Massengehalt (Gew.-%)

45 ad 100 Wasser
6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
Filterkombination bestehend aus
2,00 (I)
3,00 (IV)
50 10,00 (II)
3,00 (X)
6,00 TiO₂ (XVIII)
5,00 Mineral Öl
5,00 Isoamyl p-Methoxycinnamat
55 5,00 Propylen Glycol
3,00 Jojoba Öl
2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,00 Dimethicon
0,50 PEG-40-Hydrogenated Castor Öl
60 0,50 Tocopheryl Acetat
0,50 Phenoxyethanol
0,20 EDTA

65

DE 100 63 946 A 1

Beispiel 6

Fettfreies Gel

Massengehalt (Gew.-%)

5

ad 100 Wasser	
Filterkombination bestehend aus	
2,00 (I)	
3,00 (VI)	10
8,00 (II)	
1,00 (X)	
7,00 TiO ₂ (XVIII)	
5,00 Glycerin	
5,00 PEG-25 PABA	15
0,40 Acrylate C ₁₀ -C ₃₀ Alkyl Acrylat Crosspolymer	
0,30 Imidazolidinyl Urea	
0,25 Hydroxyethyl Cellulose	
0,25 Sodium Methylparaben	
0,20 Disodium EDTA	20
0,15 Fragrance	
0,15 Sodium Propylparaben	
0,10 Sodium Hydroxid	

Beispiel 7

Fettfreies Gel

Massengehalt (Gew.-%)

30

ad 100 Wasser	
Filterkombination bestehend aus	
1,00 (I)	
4,00 (VI)	35
8,00 (II)	
1,00 (X)	
7,00 TiO ₂ (XVIII)	
5,00 Glycerin	
5,00 PEG-25 PABA	
0,40 Acrylate C ₁₀ -C ₃₀ Alkyl Acrylat Crosspolymer	40
0,30 Imidazolidinyl Urea	
0,25 Hydroxyethyl Cellulose	
0,25 Sodium Methylparaben	
0,20 Disodium EDTA	
0,15 Fragrance	45
0,15 Sodium Propylparaben	
0,10 Sodium Hydroxid	

Beispiel 8

Sonnencreme

Massengehalt (Gew.-%)

50

ad 100 Wasser	
Filterkombination bestehend aus	
2,00 (I)	
3,00 (XIV)	
8,00 (II)	
1,00 (X)	60
8,00 TiO ₂ (XVIII)	
5,00 ZnO ₂ (XVII)	
6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl	
6,00 Mineral Öl	
5,00 Isopropyl Palmitat	65
0,30 Imidazolidinyl Urea	
3,00 Jojoba Öl	
2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer	

DE 100 63 946 A 1

0,60 Magnesium Stearat
0,50 Tocopheryl Acetat
0,25 Methylparaben
0,20 Disodium EDTA
5 0,15 Propylparaben

Beispiel 9

Sonncreme

10
Massengehalt (Gew.-%)

ad 100 Wasser
Filterkombination bestehend aus
15 3,00 (I)
3,00 (XI)
8,00 (II)
8,00 TiO₂ (XVIII)
5,00 ZnO₂ (XVII)
20 6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
6,00 Mineral Öl
5,00 Isopropyl Palmitat
0,30 Imidazolidinyl Urea
3,00 Jojoba Öl
25 2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
0,60 Magnesium Stearat
0,50 Tocopheryl Acetat
0,25 Methylparaben
0,20 Disodium EDTA
30 0,15 Propylparaben

Beispiel 10

Sonncreme wasserfest

35
Massengehalt (Gew.-%)

ad 100 Wasser
Filterkombination bestehend aus
40 1,00 (I)
4,00 (IX)
8,00 (II)
2,00 (X)
3,00 TiO₂ (XVIII)
45 5,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00 Propylene Glycol
4,00 Isopropyl Palmitat
4,00 Caprylic/Capric Triglycerid
4,00 Glycerin
50 3,00 Jojoba Öl
1,50 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,50 Dimethicon
0,70 Magnesium Sulfat
0,50 Magnesium Stearat
55 0,15 Fragrance

Beispiel 11

Sonncreme wasserfest

60
Massengehalt (Gew.-%)

ad 100 Wasser
Filterkombination bestehend aus
65 2,00 (I)
2,00 (XII)
2,00 TiO₂ (XVIII)
5,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl

DE 100 63 946 A 1

5,00 Propylene Glycol		
4,00 Isopropyl Palmitat		
4,00 Caprylic/Capric Triglycerid		
4,00 Glycerin		
3,00 Jojoba Öl	5	
1,50 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer		
1,50 Dimethicon		
0,70 Magnesium Sulfat		
0,50 Magnesium Stearat		
0,15 Fragrance	10	

Beispiel 12

Sonnenmilch

15

Massengehalt (Gew.-%)

ad 100 Wasser		
10,00 Mineral Öl		
6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl	20	
5,00 Isopropyl Palmitat		
Filterkombination bestehend aus		
3,00 (I)		
5,50 (VIII)		
3,00 Caprylic/Capric Triglycerid	25	
3,00 Jojoba Öl		
2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer		
0,70 Magnesium Sulfat		
0,60 Magnesium Stearat		
0,50 Tocopheryl Acetat	30	
3,00 Glycerin		
0,25 Methylparaben		
0,15 Propylparaben		
0,05 Tocopherol	35	

Beispiel 13

Sonnenmilch

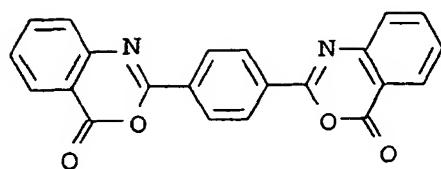
40

Massengehalt (Gew.-%)

ad 100 Wasser		
10,00 Mineral Öl		
6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl	45	
5,00 Isopropyl Palmitat		
Filterkombination bestehend aus		
1,00 (I)		
4,00 (XIV)		
3,50 (II)		
3,00 Caprylic/Capric Triglycerid	50	
3,00 Jojoba Öl		
2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer		
0,70 Magnesium Sulfat		
0,60 Magnesium Stearat		
0,50 Tocopheryl Acetat	55	
3,00 Glycerin		
0,25 Methylparaben		
0,15 Propylparaben		
0,05 Tocopherol	60	

Patentansprüche

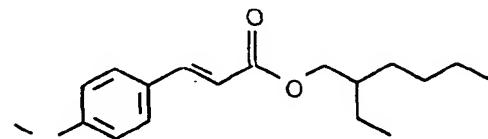
1. Verwendung von Lichtschutzmittelkombinationen, enthaltend eine
 - A) im wesentlichen im UV-A-Bereich absorbierende Verbindung und
 - B) weitere im UV-A-Bereich, im UV-B-Bereich und über beide Bereiche absorbierende Verbindungen, wobei der im UV-A-Bereich absorbierende Bestandteil aus
 - A) wirksamen Mengen der Verbindung der Formel



I,

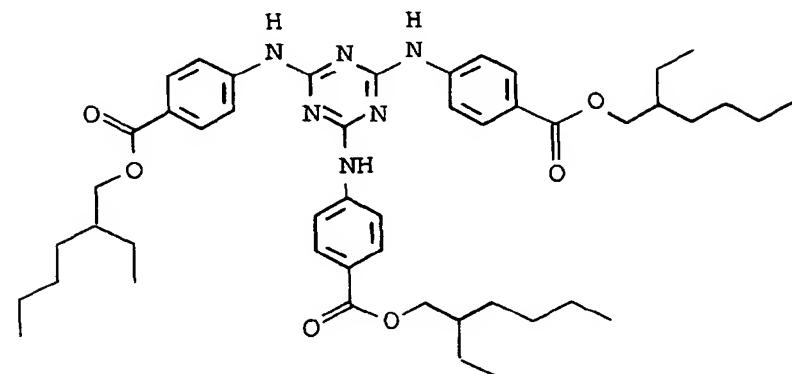
10 besteht
und der Bestandteil

B) wirksame Mengen einer oder mehrerer Verbindungen enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend
aus
Ba) der Verbindung der Formel II



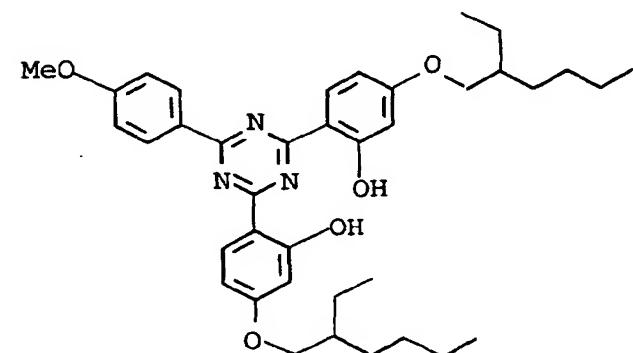
II,

20 Bb) der Verbindung der Formel III



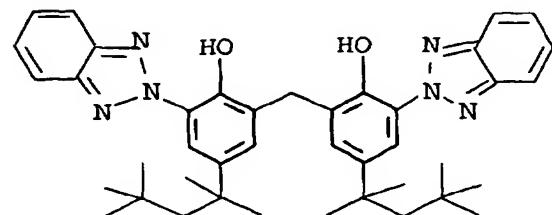
III,

30 35 Bc) der Verbindung der Formel IV



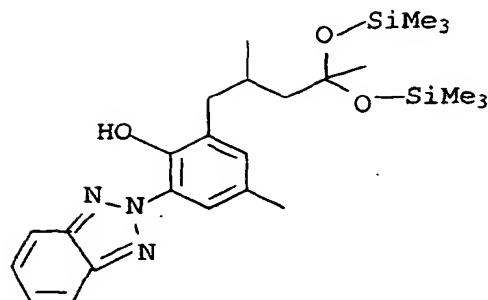
IV,

45 50 Bd) der Verbindung der Formel V



V,

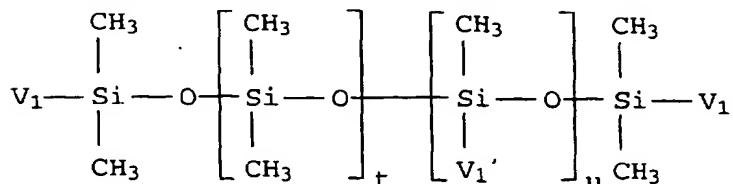
60 65 Be) der Verbindung der Formel VI



VI.

1

Bf) einem Organosiloxanbenzalmalonat der Formel VIIa

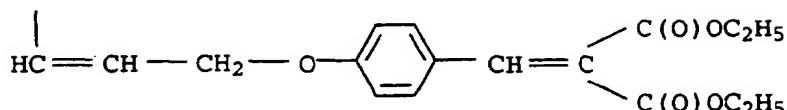


vIIa.

15

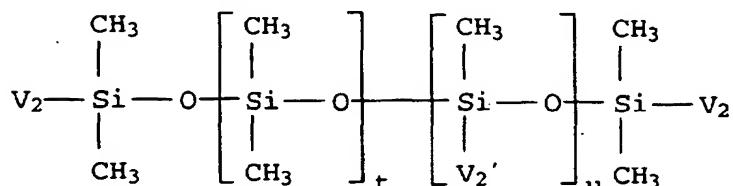
20

in der
V₁ die Gruppe



25

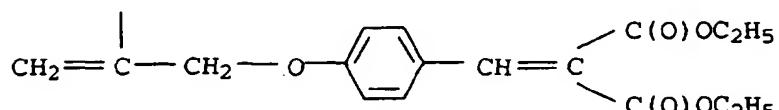
V_1 eine Methylgruppe oder V_1' bedeutet oder der Formel VIIb



VIIB.

35

in der V_2' die Gruppe der Struktur



V_2 eine Methylgruppe oder V_2' bedeutet

V_2 eine Methygruppe oder V_2 bedeutet
oder Mischungen aus Verbindungen der Formeln VIIa und VIIb.

oder Mischungen aus Verbindungen der Gruppe I + IIa und IIb, wobei t für einen Wert bis 100 und u für einen Wert bis 20 steht mit der Maßgabe, daß $u = 0$ ist, wenn $V_1 = V_1'$ und/oder $V_2 = V_2'$ ist und u einen Wert von 1 bis 20 bedeutet, wenn $V_1 = CH_3$ und/oder $V_2 = CH_3$ ist, 50

50

55

60

65

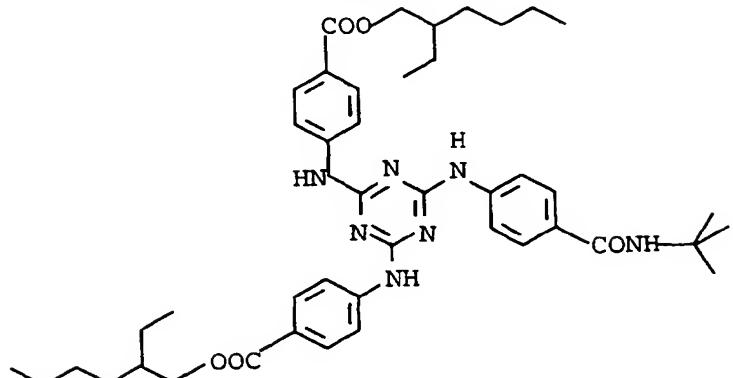
Bg) der Verbindung der Formel VIII

5

10

15

VIII,

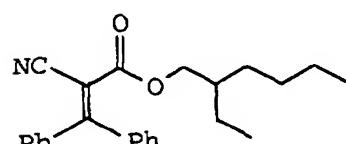


Bh) der Verbindung der Formel IX

20

25

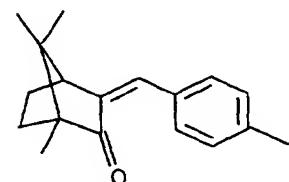
IX,



Bi) der Verbindung der Formel X

30

X,

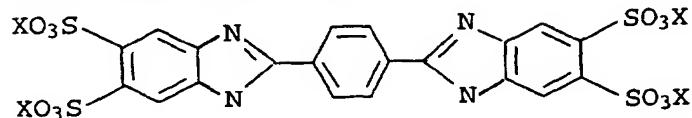


35

Bj) der Verbindung der Formel XI

40

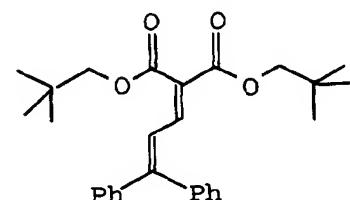
XI,

in der X Wasserstoff, Natrium, Kalium, Ammonium oder Triethanolammonium bedeutet,
Bk) der Verbindung der Formel XII

45

50

XII,

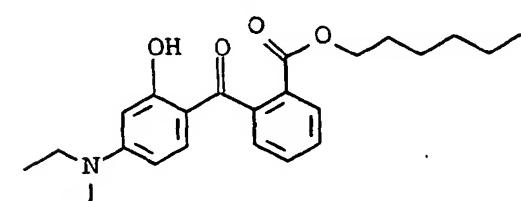


Bl) der Verbindung der Formel XIII

55

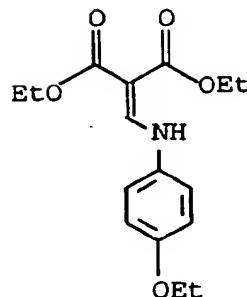
60

XIII,



Bm) der Verbindung der Formel XIV

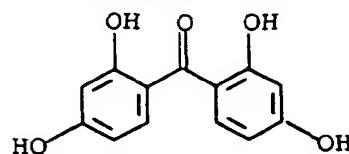
65



XIV,

5

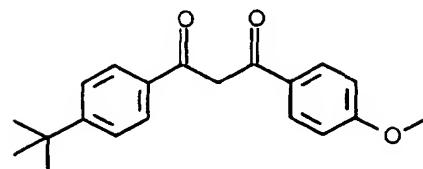
Bn) der Verbindung der Formel XV



XV,

15

Bo) der Verbindung der Formel XVI



XVI und

25

Bp) Zinkoxid (XVII) und/oder Titandioxid (XVIII)

als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut der menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, gegebenenfalls zusammen mit weiteren an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

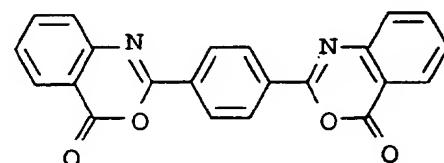
2. Verwendung von Lichtschutzmittelkombinationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Bestandteil A) der Formel I in Mengen von mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf die Lichtschutzmittelkombination, enthalten.

3. Lichtschutzmittelkombinationen enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder der menschlichen Haare gegen UV-Licht im Bereich von 280 bis 400 nm, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem kosmetisch und pharmazeutisch geeigneten Träger als photostabile UV-Filter wirkende Mengen von Lichtschutzmittelkombinationen enthalten, die

A) eine im wesentlichen im UV-A-Bereich absorbierende Verbindung und

B) weitere im UV-A-Bereich, im UV-B-Bereich und über beide Bereiche absorbierende Verbindungen aufweisen, wobei der im UV-A-Bereich absorbierende Bestandteil aus

A) wirksamen Mengen der Verbindung der Formel



I,

45

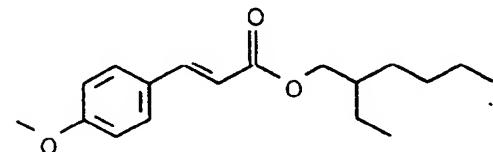
50

besteht

und der Bestandteil

B) wirksame Mengen einer oder mehrerer Verbindungen enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

Ba) der Verbindung der Formel II

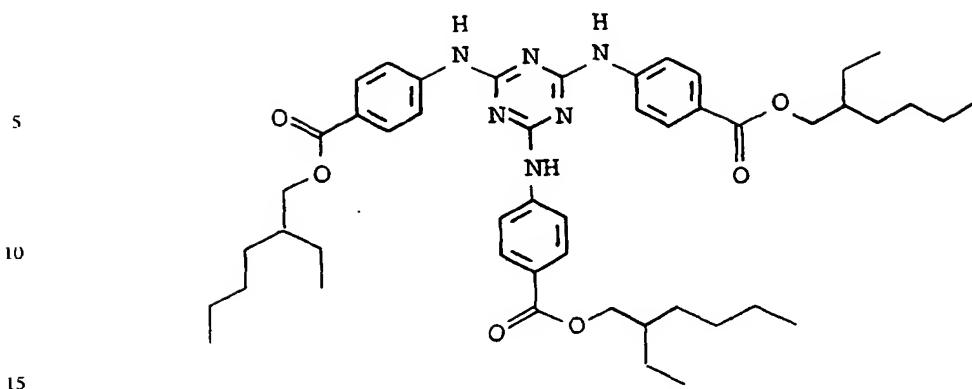


II,

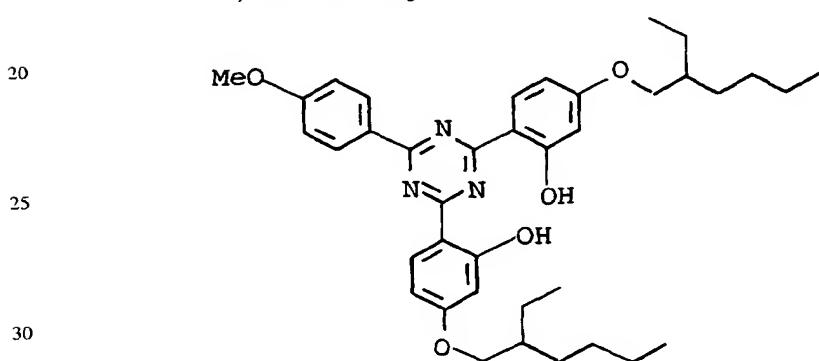
60

65

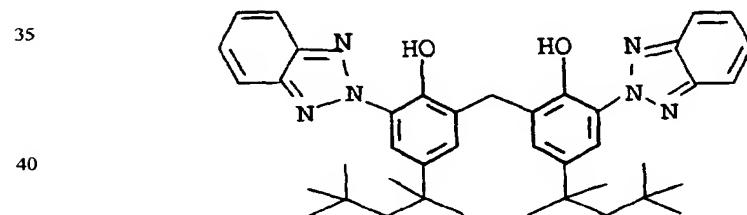
Bb) der Verbindung der Formel III



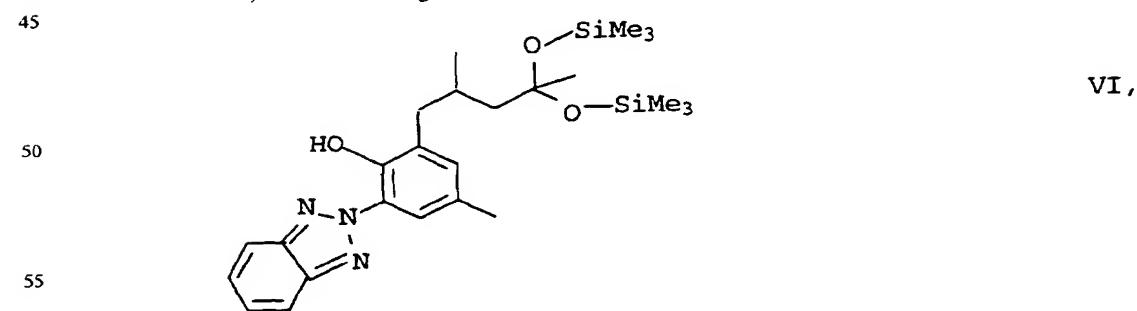
Bc) der Verbindung der Formel IV



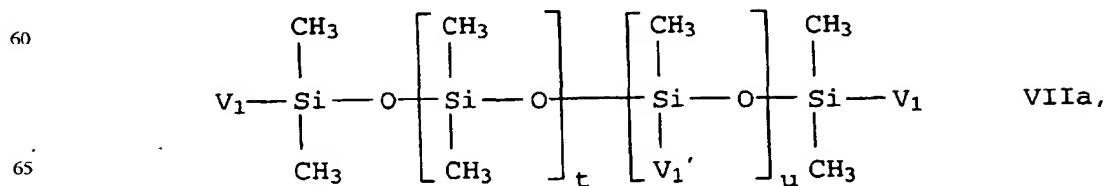
Bd) der Verbindung der Formel V



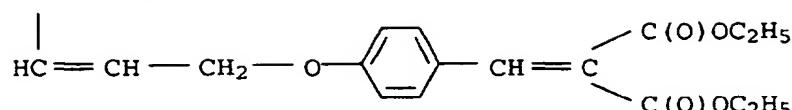
Be) der Verbindung der Formel VI



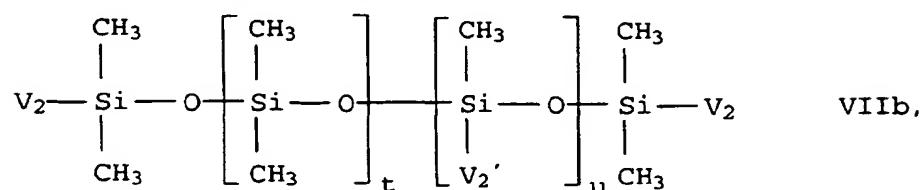
Bf) einem Organosiloxanbenzalmalonat der Formel VIIa



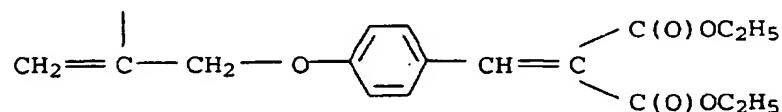
in der
 V_1' die Gruppe



V_1 eine Methylgruppe oder V_1' bedeutet oder der Formel VIIb

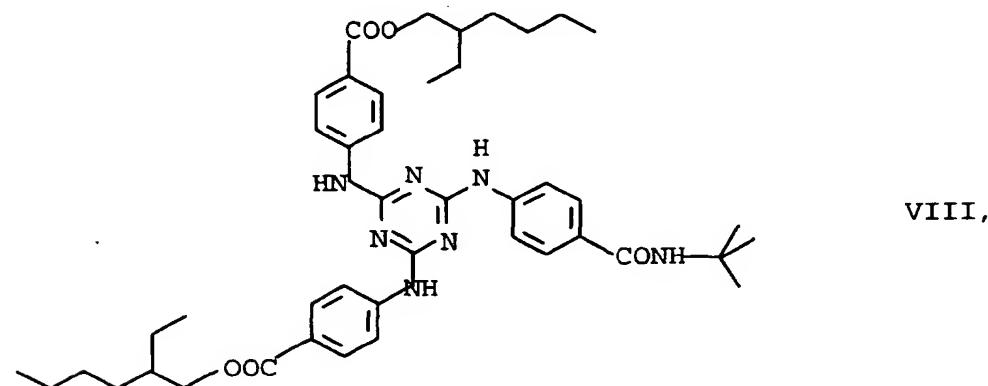


in der V_2' die Gruppe der Struktur



25

V_2 eine Methylgruppe oder V_2' bedeutet oder Mischungen aus Verbindungen der Formeln VIIa und VIIb, wobei t für einen Wert bis 100 und u für einen Wert bis 20 steht mit der Maßgabe, daß u = 0 ist, wenn $V_1 = V_1'$ und/oder $V_2 = V_2'$ ist und u einen Wert von 1 bis 20 bedeutet, wenn $V_1 = CH_3$ und/oder $V_2 = CH_3$ ist, Bg) der Verbindung der Formel VIII



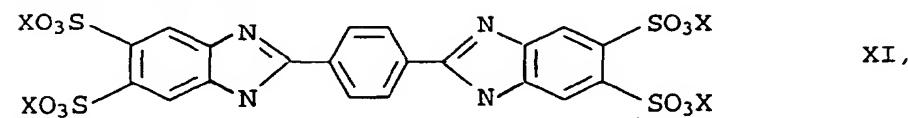
Bh) der Verbindung der Formel IX



Bi) der Verbindung der Formel X

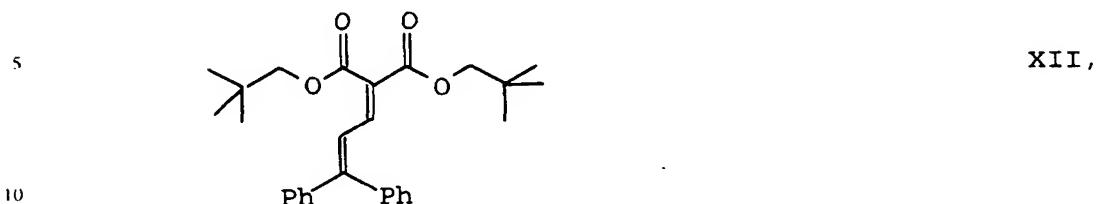


Bj) der Verbindung der Formel XI

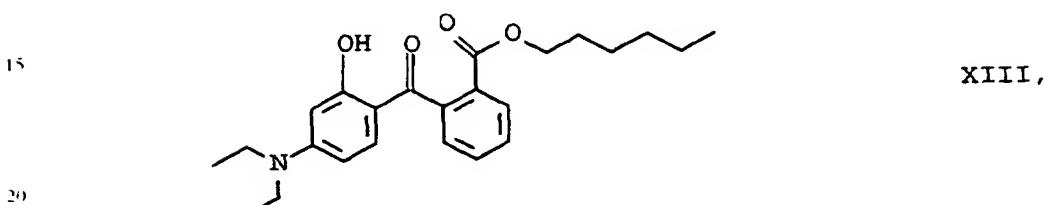


DE 100 63 946 A 1

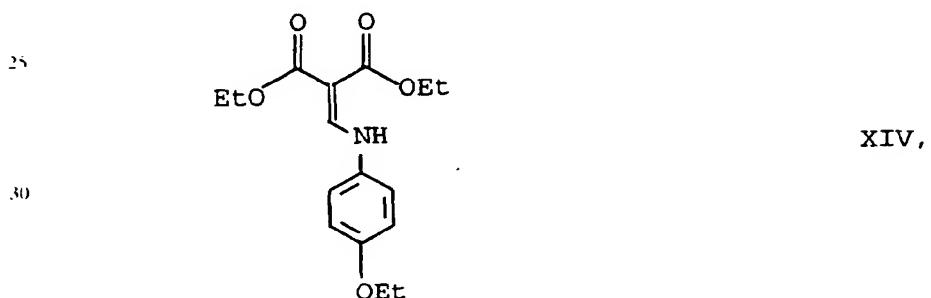
in der X Wasserstoff, Natrium, Kalium, Ammonium oder Triethanolammonium bedeutet, Bk) der Verbindung der Formel XII



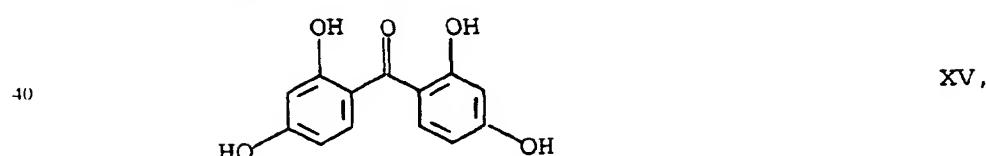
Bl) der Verbindung der Formel XIII



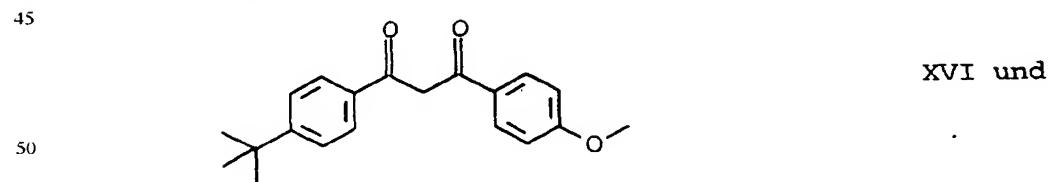
Bm) der Verbindung der Formel XIV



Bn) der Verbindung der Formel XV



Bo) der Verbindung der Formel XVI



Bp) Zinkoxid (XVII) und/oder Titandioxid (XVIII).

gegebenenfalls zusammen mit weiteren an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

4. Lichtschutzmittelkombinationen enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtschutzmittelkombinationen den Bestandteil der Formel I in Mengen von mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf die Lichtschutzmittelkombination, enthalten.

60

65